

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2003007279 A**

(43) Date of publication of application: **10.01.03**

(51) Int. Cl.

H01M 2/16

H01M 2/02

H01M 10/40

(21) Application number: **2001187873**

(22) Date of filing: **21.06.01**

(71) Applicant: **TEIJIN LTD**

(72) Inventor:
NISHIKAWA SATOSHI
OMICHI TAKAHIRO
HONMOTO HIROYUKI
SANO HIROKI

(54) **SEPARATOR FOR NONAQUEOUS SYSTEM
SECONDARY BATTERY, AND THE
NONAQUEOUS SYSTEM SECONDARY
BATTERY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a separator for a nonaqueous system secondary battery, having superior electrolyte retention characteristics, mechanical characteristics, and short circuit preventing characteristics.

SOLUTION: This separator for a nonaqueous system secondary battery is porous film, containing a nonwoven fabric sheet (A) and porous inorganic fillers (B) and comprising an organic polymer (C), which swells with an electrolyte and retains it, and the porous film has 10-35 μm an average thickness and of 10-25 g/m^2 areal density. This nonaqueous system secondary battery uses this separator.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-7279

(P2003-7279A)

(43) 公開日 平成15年1月10日 (2003.1.10)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マコ-ト* (参考)

H 0 1 M 2/16

H 0 1 M 2/16

P 5 H 0 1 1

2/02

2/02

K 5 H 0 2 1

10/40

10/40

Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-187873(P2001-187873)

(71) 出願人 000003001

(22) 出願日 平成13年6月21日 (2001.6.21)

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 西川 聡

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(72) 発明者 大道 高弘

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(74) 代理人 100077263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池用セパレータ及び非水系二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電解液保持性、機械特性、短絡防止性に優れた非水系二次電池用セパレータを提供する。

【解決手段】 非水系二次電池用セパレータにおいて、該セパレータが不織布状シート (A) と多孔性無機ファイラー (B) を含む、電解液に膨潤しこれを保持することができる有機高分子 (C) からなる多孔膜であり、該多孔膜の平均膜厚が $10 \sim 35 \mu\text{m}$ で目付量が $10 \sim 25 \text{g/m}^2$ であることを特徴とする非水系二次電池用セパレータ、および該セパレータを用いた非水系二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非水系二次電池用セパレータにおいて、該セパレータが不織布状シート（A）と多孔性無機フィラー（B）を含み、電解液に膨潤しこれを保持することができる有機高分子（C）からなる多孔膜であり、該多孔膜の平均膜厚が $10 \sim 35 \mu\text{m}$ で目付量が $10 \sim 25 \text{g/m}^2$ であることを特徴とする非水系二次電池用セパレータ。

【請求項 2】 該不織布状シート（A）が、平均膜厚 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 、目付量 $6 \sim 20 \text{g/m}^2$ 、耐力点強度 $1.5 \times 10^2 \text{N/m}$ 以上、マクミラン数 10 以下で、かつマクミラン数 \times 平均膜厚（ μm ）が $200 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の非水系二次電池用セパレータ。

【請求項 3】 該多孔性無機フィラー（B）が、気孔率 75% 以上、比表面積 $300 \text{m}^2/\text{g}$ 以上でかつ平均粒子径 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の非水系二次電池用セパレータ。

【請求項 4】 該有機高分子（C）の単位面積当たりの重量を $W_p (\text{g/m}^2)$ としたとき、該多孔性無機フィラーの単位面積当たりの含有量が $0.1 W_p \sim 0.4 W_p (\text{g/m}^2)$ であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。

【請求項 5】 該有機高分子（C）がポリフッ化ビニリデン（PVdF）を主体とすることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。

【請求項 6】 リチウムを可逆的にドーブ・脱ドーブ可能な正極及び負極とセパレータを備え、非水系電解液を用いた非水系二次電池において、該セパレータとして請求項 1～5 のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータを用いることを特徴とする非水系二次電池。

【請求項 7】 アルミラミネートフィルム外装を有することを特徴とする請求項 6 記載の非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムを可逆的にドーブ・脱ドーブ可能な正極・負極を用いた非水系二次電池に関するものである。特に、非水系二次電池のセパレータに用いるゲル状電解質膜の補強技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 リチウムのドーブ・脱ドーブによって起電力を得る非水系二次電池は高エネルギー密度を有するという特徴から、近年の携帯電子機器の普及に伴い、幅広く活用されている。そして、携帯電子機器の小型化、軽量化、薄型化が要求されているため、これに用いる非水系二次電池においても、電池形状の自由度、製造コスト削減の観点から、電池の外装を金属缶からアルミラミネートフィルムへ変更する試みがなされている。最近こ

のアルミラミネートフィルム外装非水系二次電池は実用化されていて、特に薄型化への要求がある携帯電話や PDA が主要な用途となっている。

【0003】 アルミラミネートフィルム外装非水系二次電池は金属缶外装非水系二次電池に比べ外装が簡易なため液漏れの危険性が高くなりがちで、そのためセパレータには十分な電解液保持性が要求される。このため、金属缶外装非水系二次電池に用いられていたような表面張力でのみ電解液を保持するポリオレフィン微多孔膜では、電解液保持性が十分とはいえず、このような微多孔膜はアルミラミネートフィルム外装非水系二次電池に適しているとは言い難い。

【0004】 そこで、アルミラミネートフィルム外装非水系二次電池では、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）等の電解液に膨潤し、これを保持する有機高分子からなる多孔膜をセパレータに用いることが提案されている。この中でも、特に、耐酸化還元性や製膜性の観点から PVdF を主体とする有機高分子が好適に用いられている。

【0005】 しかしながら、そのようなセパレータは、現状の非水系二次電池用セパレータの膜厚まで薄くすると機械物性的に問題があり、生産性の観点や短絡を防止するという観点からは、必ずしも十分なものが得られていない。このような背景から、上記のような多孔膜を補強する技術が重要であり、今までに不織布や無機フィラーによる補強等が提案されている。

【0006】 不織布による補強技術は特開平 9-22724 号公報等で提案されている。不織布による補強は十分な機械物性が得られ、電解液保持性においても十分なものが得られるという利点がある。しかし、不織布の目開きのため短絡防止の観点から十分なものを得ることは困難である。そのため、不織布補強による捲回型の非水系二次電池は実用化されていない。

【0007】 無機フィラーによる補強技術は特開 2000-195492 号公報等で提案されている。無機フィラー添加による補強は短絡防止には有効に機能するが、添加により機械物性の低下を招くという問題もある。そのため、セパレータとして十分にハンドリング可能な機械物性を有する無機フィラー補強によるセパレータは見出されていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 上記のように、膜厚が現状の非水系二次電池用セパレータ程度の膜厚であり、十分な電解液保持性、短絡防止性、機械物性を満足するような電解液に膨潤しこれを保持する有機高分子からなるセパレータは得られていないのが現状である。このような問題もあり、ハンドリング性の点も加えフィルム外装非水系二次電池の生産性は上がらず、コストの高いも

のとなっている。

【0009】本発明は、上記のような課題を解決すべく、十分な電解液保持性、短絡防止性、機械物性を満足したセパレータを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記のような課題を解決するために本発明は、非水系二次電池用セパレータにおいて、該セパレータが不織布状シート（A）と多孔性無機フィラー（B）を含み、電解液に膨潤しこれを保持することができる有機高分子（C）からなる多孔膜であり、該多孔膜の平均膜厚が $10 \sim 35 \mu\text{m}$ で目付量が $10 \sim 25 \text{ g/m}^2$ であることを特徴とする非水系二次電池用セパレータを提供する。

【0011】さらに、上記発明に加えて本発明には、下記発明が含まれる。

1. 該不織布状シート（A）が、平均膜厚 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 、目付量 $6 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 、耐力点強度 $1.5 \times 10^2 \text{ N/m}$ 以上、マクミラン数10以下で、かつマクミラン数 \times 平均膜厚（ μm ）が $200 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする非水系二次電池用セパレータ。

2. 該多孔性無機フィラー（B）が、気孔率75%以上、比表面積 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上でかつ平均粒子径 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ であることを特徴とする上記発明または1に記載の非水系二次電池用セパレータ。

3. 該有機高分子（C）の単位面積当たりの重量を W_p （ g/m^2 ）としたとき、該多孔性無機フィラーの単位面積当たりの含有量が $0.1 W_p \sim 0.4 W_p$ （ g/m^2 ）であることを特徴とする上記発明、1および2のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。

4. 該有機高分子（C）がポリフッ化ビニリデン（PVdF）を主体とすることを特徴とする上記発明、および1～3のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。

5. リチウムを可逆的にドーブ・脱ドーブ可能な正極及び負極とセパレータを備え、非水系電解液を用いた非水系二次電池において、該セパレータとして上記発明、および1～4のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータを用いることを特徴とする非水系二次電池。

6. アルミラミネートフィルム外装を有することを特徴とする5記載の非水系二次電池。

【0012】

【発明の実施の形態】〔非水系二次電池用セパレータ〕
本発明の非水系二次電池用セパレータは、平均膜厚 $10 \sim 35 \mu\text{m}$ で目付量 $10 \sim 25 \text{ g/m}^2$ の多孔膜であり、不織布状シート（A）と多孔性無機フィラー（B）を含み、電解液に膨潤しこれを保持することができる有機高分子（C）からなる多孔膜である。ここで、不織布状シート（A）は機械物性を補強する効果を、多孔性無機フィラー（B）は短絡を防止する効果を、該有機高分子（C）は電解液を保持する効果を有し、これら3つを

複合することで、製造時におけるハンドリングが容易で十分な機械物性、短絡防止能力、電解液保持性を実現できる。

【0013】本発明の多孔膜の平均膜厚は $10 \sim 35 \mu\text{m}$ 、目付量は $10 \sim 25 \text{ g/m}^2$ であり、平均膜厚 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 、目付量 $10 \sim 20 \text{ g/m}^2$ が好ましく、なかでも平均膜厚 $10 \sim 25 \mu\text{m}$ 、目付量 $10 \sim 20 \text{ g/m}^2$ が好ましい。平均膜厚が $10 \mu\text{m}$ より薄くなり目付量が 10 g/m^2 より小さくなると、本発明のように補強しても、十分な短絡防止性及び機械物性を得ることは困難となる。また、多孔性無機フィラーがセパレータ表面の顕著に露出してしまうことで表面が極めて粗くなってしまい好ましくない。平均膜厚が $35 \mu\text{m}$ より厚くなり目付量が 25 g/m^2 を超えると、電池のエネルギー密度的に実用的なものでなくなるとともに特性の低下にもつながる。

【0014】本発明のセパレータの機械物性を補強する不織布状シート（A）は、平均膜厚 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 、目付 $6 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 、耐力点強度 $1.5 \times 10^2 \text{ N/m}$ 以上、マクミラン数10以下でかつマクミラン数 \times 平均膜厚（ μm ）が $200 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0015】電池の製造に十分な機械物性を考えると、該不織布状シート（A）の耐力点強度は $2.5 \times 10^2 \text{ N/m}$ 以上が好ましく、 $3.0 \times 10^2 \text{ N/m}$ 以上がさらに好ましい。耐力点強度は、弾性限界の強度であって、どの程度の張力でハンドリングできるかの指標を与えるものであり、この数値が高いほどハンドリングが容易で、生産性が高いことを意味する。

【0016】耐力点強度は、通常の引張試験によって求められる。本発明においては、該不織布状シートを $1 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ の短冊形に切り出し、テンシロンにより引張速度 20 mm/分 で引張試験を行って得られた応力-伸び曲線から耐力点強度を算出した。

【0017】電池の特性を考えると、不織布状シート（A）のマクミラン数は10以下で、マクミラン数 \times 平均膜厚（ μm ）は $200 \mu\text{m}$ 以下であるのが好適である。より好ましくは、マクミラン数 \times 平均膜厚（ μm ）は $150 \mu\text{m}$ 以下である。ここでマクミラン数はイオン伝導度を示す指標であり、不織布状シート（A）に電解液を含浸させたときのインピーダンスと電解液のみのインピーダンスとの比である。本発明においては、 25°C における伝導度の比をマクミラン数とした。

【0018】本発明の不織布状シート（A）の平均膜厚は $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 、目付量は $6 \sim 20 \text{ g/m}^2$ であるのが好適である。平均膜厚が $10 \mu\text{m}$ より薄く、目付量が 6 g/m^2 より小さいと、耐力点強度 $1.5 \times 10^2 \text{ N/m}$ 以上という十分な機械物性を得ることが困難となりがちとなる。また平均膜厚が $30 \mu\text{m}$ より厚く、目付量が 20 g/m^2 より大きいと、マクミラン数10以下でかつマクミラン数 \times 平均膜厚（ μm ）が $200 \mu\text{m}$ 以下と

いう特性を得ることが困難となることもあり、さらに本発明の多孔膜（セパレータ）の平均膜厚を $35\mu\text{m}$ 以下にすることが困難となる。

【0019】不織布状シート（A）を構成する材質は、上記のような条件を満足しているものが好ましく、非水系二次電池に用いるのに十分な耐酸化性及び耐還元性、耐電解液性を有していれば特に限定されるものではない。例えば、ポリオレフィン、ポリエステル、芳香族ポリアミド、ポリフェニレンスルフィド等が好適に用いられる。

【0020】このような不織布状シート（A）は、公知の不織布の製造法により製造可能である。例えば、乾式法、スパンボンド法、ウォーターニードル法、スパンレース法、湿式抄造法、メルトブロー法等を挙げることができる。これらの製造法のうちでは、均一で薄葉の不織布を得やすい湿式抄造法が特に好適である。

【0021】本発明の多孔質無機フィラー（B）は多孔性であることが重要であり、気孔率 75% 以上、比表面積 $300\text{m}^2/\text{g}$ 以上が好適である。このような多孔性無機フィラー（B）は多孔性であるため電解液を含浸しイオン伝導性をもつことから、短絡を十分に防ぐだけの量を添加しても、セパレータのイオン伝導度を低下させることはなく、電池特性の観点から好適である。また、このような多孔性無機フィラー（B）は多孔度が高いため、通常の無機フィラーに比べ同体積で考えると軽いという特徴も有し、電池の重量エネルギー密度的な観点からも有利である。ここで、気孔率（ ϵ ）はかさ密度

（d）と真密度（D）から計算できる。すなわち、 $\epsilon = [1 - (d/D)] \times 100$ である。また、比表面積は BET 法により測定される。

【0022】多孔性無機フィラー（B）は、その平均粒子径が $0.1 \sim 5\mu\text{m}$ の粒子であるのが好適である。 $0.1\mu\text{m}$ より小さいと仮に添加しても十分な短絡防止効果を得ることが困難になる場合がある。また、 $5\mu\text{m}$ より大きいと、セパレータの平均膜厚を $35\mu\text{m}$ 以下にすることが困難になるばかりか、セパレータの表面に多孔性無機フィラー（B）の粒子が剥き出しになったとき、セパレータの表面が極めて粗くなることがあり好ましくない。

【0023】多孔性無機フィラー（B）の添加量は、有機高分子（C）の単位面積当たりの重量を W_p (g/m^2) としたとき、多孔性無機フィラー（B）の単位面積当たりの含有量が $0.1W_p \sim 0.4W_p$ (g/m^2) となるように添加するのが好適である。多孔性無機フィラー（B）の添加量が $0.1W_p$ (g/m^2) より少ないと短絡を防止する効果が十分得られない。また、 $0.4W_p$ (g/m^2) より多いと、表面が極めて粗くなることがあり好ましくないばかりか、有機高分子（C）で多孔性無機フィラー（B）を十分に結着すること困難で膜が脆くなり、多孔性無機フィラー（B）が剥がれ落ち

る等の問題からハンドリング性が悪くなることがある。

【0024】多孔性無機フィラー（B）の材質は電池特性に悪影響を与えないものであれば特に限定されない。このようなものとして、シリカやアルミナを挙げることができる。

【0025】本発明の有機高分子（C）は、電解液に膨潤しこれを保持することができるものであれば特に限定はない。例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、PVdF共重合体、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリエチレンオキサ이드（PEO）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）等を挙げることができ、これらを混合して用いることも可能である。この中でも特に、PVdFを主体とした有機高分子が製膜性、耐酸化還元性の観点から好適である。PVdFを主体とした有機高分子としては、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）、パーフルオアルキルビニルエーテル（PFMV）等の共重合体を挙げることができる。この共重合体の分子量としては重量平均分子量（Mw）で $100,000 \sim 1,000,000$ が好適である。共重合体の中では、共重合体組成が

VdF/HFP (a) /CTFE (b)

(a) = $2 \sim 8$ 重量%

(b) = $1 \sim 6$ 重量%

であるものが、電極との接着性がよく、アルミラミネートフィルム外装非水系二次電池に適用する場合は特に好ましい。このような組成のPVdF共重合体を用いると、アルミラミネートフィルム外装非水系二次電池を熱処理やカレンダーという煩雑な工程を含まずに製造することも可能である。

【0026】本発明の非水系二次電池用セパレータは公知の方法で製造可能である。多孔膜の場合は、例えば以下の方法がある。

【0027】①抽出法：有機高分子（C）と可塑剤、多孔性無機フィラー（B）を低沸点溶媒に添加してポリマーを溶解し、得られたドープを不織布状シート（A）に塗布含浸後低沸点溶媒を乾燥除去し、可塑剤入りのフィルムを作製後、可塑剤を溶剤で抽出する方法。

【0028】②湿式製膜法：有機高分子（C）と水溶性の相分離剤（開孔剤）とを所定の割合で配合溶解して得られたドープをTダイ等のスリットノズルから吐出して不織布状シート（A）に含浸塗布した後、凝固浴中で膜の凝固を行ない、水洗・乾燥する方法。ここで、生産プロセスを考えると湿式製膜法が好適に用いられる。ただし、本発明の非水系二次電池用セパレータは上記のような製造法に限定されるものではない。

【0029】〔非水系二次電池〕本発明の非水系二次電池は前述した本発明のセパレータを用いることが特徴であり、電極及び電解液等は公知のものをを用いることができ、公知の製造法により製造可能である。

【0030】「電極」正極及び負極は一般に活物質と活

物質を結着し電解液を保持するバインダーポリマー、集電体から構成される。また、電極の電導度の向上を目的に導電助剤を添加することも可能である。

【0031】本発明の非水系二次電池において、正極活物質には LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 及び LiNiO_2 といったリチウム含有遷移金属酸化物が好適に用いられる。また、負極活物質には、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、セルロースなどの有機高分子化合物を焼結したもの、コークス、ピッチを焼結したものや人造黒鉛、天然黒鉛に代表される炭素材料が好適に用いられる。

【0032】バインダーポリマーとしては、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、PVdF とヘキサフロロプロピレン (HFP) やパーフロロメチルビニルエーテル (PFMV) 及びテトラフロロエチレンとの共重合体などの PVdF 共重合体樹脂、ポリテトラフロロエチレン、フッ素ゴムなどのフッ素樹脂やスチレンーブタジエン共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体などの炭化水素系ポリマーや、カルボキシメチルセルロース、ポリイミド樹脂などを用いることができるがこれに限定されるものではない。また、これらは単独で用いても、2種類以上を混合しても用いても構わない。

【0033】集電体については、正極は耐酸化性に優れた材料が用いられ、負極は耐還元性に優れた材料が用いられる。具体的には、正極集電体としてアルミニウム、ステンレススチールなどを挙げることができ、負極集電体としては銅、ニッケル、ステンレススチールを挙げることができる。また、形状については箔状、メッシュ状のものをを用いることができる。特に、正極集電体としてはアルミニウム箔、負極集電体としては銅箔が好適に用いられる。

【0034】導電助剤としては、カーボンブラック (アセチレンブラック) が好適に用いられるが、これに限定するものではない。

【0035】活物質、バインダーポリマー、導電助剤の配合比は、活物質 100 重量部に対してバインダーポリマーは 3~30 重量部の範囲が好ましく、導電助剤は 0~10 重量部の範囲が好ましい。

【0036】上記のような電極の製造法は特に限定されるものではなく、公知の方法を採用することができる。

【0037】「電解液」本発明の非水系二次電池には、一般的な非水系二次電池に用いる非水系溶媒にリチウム塩を溶解したものをを用いられる。具体的な非水系溶媒としては、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ブチレンカーボネート (BC)、ビニレンカーボネート (VC)、ジメチルカーボネート

(DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、メチルエチルカーボネート (MEC)、1,2-ジメトキシエタン (DME)、1,2-ジエトキシエタン (DEE)、 γ -ブチロラクトン (γ -BL)、スルフォラン、アセトニト

リル等を挙げることが出来る。前記非水系溶媒は、単独で用いても、2種類以上を混合して用いてもよい。特に、PC、EC、 γ -BL、DMC、DEC、MEC および DME から選ばれる少なくとも 1 種以上の溶媒が好適に用いられる。

【0038】この非水系溶媒に溶解するリチウム塩としては、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、六弗化リン酸リチウム (LiPF_6)、ホウ四弗化リチウム (LiBF_4)、六弗化砒素リチウム (LiAsF_6)、トリフロロスルホン酸リチウム ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$)、リチウムパーフロロメチルスルフォニルイミド [$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$] およびリチウムパーフロロエチルスルフォニルイミド [$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$] 等が挙げられるが、これに限定されるものではない。また、これらを混合して用いても構わない。溶解するリチウム塩の濃度としては、0.2~2M (モル/L) の範囲が好適に用いられる。

【0039】「外装」本発明の非水系二次電池は、本発明の非水系二次電池用セパレータの特徴からアルミラミネートフィルム外装非水系二次電池において好適に実施される。しかし、本発明はアルミラミネートフィルム外装非水系二次電池に限定されるものではなく、円筒型、角型、ボタン型といった金属缶外装非水系二次電池においても実施可能である。

【0040】「製造法」本発明の非水系二次電池の製造法は特に限定はなく、公知な非水系二次電池の製造法が採用できる。具体的には、セパレータを介して正負極を接合させた接合体を外装に入れ、電解液を注入した後、封じることで製造する方法が一般的である。ここで、電解液の注入は真空注入法が好適に用いられるが、特にこれに限定しない。また、外装に入れる前でこの接合体に電解液を含浸しても構わない。当然ではあるが、セパレータとして電解液担持ポリマー膜を用いたときは電解液の注入の必要性はない。

【0041】外装がアルミラミネートフィルムからなるバックであるような、いわゆるフィルム外装電池では、電極とセパレータが接着一体化していることが好ましい。この接着には熱圧着法等を採用することができる。また、セパレータと電極の接着性が良好な場合は、熱圧着などの煩雑な工程は必要ない。

【0042】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0043】【評価法】実施例において行った評価法を以下に示す。

「マクミラン数測定」電池特性を反映するセパレータの特性値としてマクミラン数を用いた。マクミラン数は電解液に対するセパレータに電解液を含浸させたときのインピーダンスの比である。本実施例では、2 枚の 20 m

mφのSUS電極に電解液を含浸したセパレータを挟み、交流法にてインピーダンスを測定し、これを伝導度計において測定した電解液のイオン伝導度から計算される電解液のインピーダンスで除することでマクミラン数を求めた。電解液には1M LiBF₄ EC/PC (1/1重量比)を用いた。

【0044】「耐力点強度測定」機械物性は耐力点強度を指標として評価した。耐力点強度は通常の引張試験によって求めることができる。本実施例では、セパレータを1cm×3cmの短冊に切り出し、テンシロンにより引張速度20mm/分で引張試験を行って得られた応力-伸び曲線から耐力点強度を算出した。

【0045】「曲げ絶縁破壊電圧測定」耐短絡性の指標には、以下のように測定される曲げ絶縁破壊電圧測定を採用した。電解液を含まない正極・負極・セパレータを用い、捲回型電池の曲げ部分を想定した治具(図1)の凹凸間にこれら正極/セパレータ/負極と重ねて挟み、固定して絶縁破壊電圧を測定する。

【0046】本実施例では、集電体であるアルミエキスパンドメタル(サンク株式会社製、メッシュ長目方向中心距離:1.0mm、メッシュ短目方向中心距離:0.5mm、刻み幅0.1mm、膜厚:50μm、開孔率60%)上にコバルト酸リチウム(日本化学工業製:平均粒子径10μm):ポリフッ化ビニリデン:アセチレンブラック=85:10:5である正極活物質層を担持した膜厚90μmの正極を用い、また銅エキスパンドメタル(サンク株式会社製、メッシュ長目方向中心距離:1.0mm、メッシュ短目方向中心距離:0.5mm、刻み幅0.1mm、膜厚:50μm、開孔率60%)上に黒鉛化メソフェーズカーボンマイクロビーズ(大阪瓦斯化学製:平均粒子径6μm):ポリフッ化ビニリデン=90:10である負極活物質層を担持した膜厚90μmの負極を用いた。15mmφに打ち抜いた上記の正負極を2.5cm×5cmに切ったセパレータの中央部でセパレータを介して挟んだ。この正極/セパレータ/負極積層体を治具の突起部分が電極の中心を通るように配置して治具で挟み、1kgの荷重をかけて絶縁破壊電圧を測定した。

【0047】本実施例では、上記のような方法で絶縁破壊電圧を測定したとき(n=30)絶縁破壊電圧が200V以下になる確率で耐短絡性を評価した。

【0048】[実施例1] 繊維度0.33dtex(平均繊維径約5.5μm)の配向結晶化させたポリエチレンテレフタレート(PET)短繊維に繊維度0.22dtex(平均繊維径4.5μm)のバインダー用PET短繊維を6/4の重量比でブレンドし、湿式抄造法により10g/m²で製膜して、200℃でカレンダーロール掛けして、不織布状シートを得た。得られたシートの特性は以下の通りであった。

【0049】平均膜厚14μm、耐力点強度2.7×1

0²N/m、マクミラン数6.7(マクミラン数×平均膜厚=93.8)。

【0050】VdF:HFP:CTFE=92.2:4.4:3.4(重量比)、重量平均分子量Mw=41万であるPVdF共重合体を、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)と平均分子量400のポリプロピレングリコール(PPG-400)の6/4(重量比)混合溶媒に60℃で共重合体濃度12重量%になるように溶解し、気孔率90%、比表面積450m²/g、平均粒子径1.2μmの多孔性シリカ(鈴木油脂工業株式会社製:商品名ゴットボール)をポリマー重量の0.2倍分散させた製膜用ドーブを調整した。得られたドーブを上記不織布状シートに含浸塗布後、得られた膜を溶媒濃度40重量%の水溶液に浸漬して凝固させ、次いで水洗、乾燥を行ってセパレータを得た。得られたセパレータの特性を表1に示す。

【0051】[比較例1] 多孔性シリカを含まない製膜用ドーブを用いたこと以外は実施例1と同様の方法でセパレータを製膜した。得られたセパレータの特性を表1に示す。

【0052】[実施例2] 繊維度0.11dtex(平均繊維径約3.5μm)の配向結晶化させたPET短繊維に繊維度1.22dtex(平均繊維径約11μm)のバインダー用PET繊維を6/4の重量比でブレンドし、湿式抄造法により目付12g/m²で製膜して、130℃でカレンダーロール掛けして、不織布状シートを得た。得られたシートの特性は以下の通りであった。

【0053】平均膜厚14μm、耐力点強度3.1×10²N/m、マクミラン数4.9(マクミラン数×平均膜厚=118μm)。

【0054】VdF:HFP:CTFE=88.7:6.9:4.4(重量比)、重量平均分子量46万であるPVdF共重合体を、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)と平均分子量400のポリプロピレングリコール(PPG-400)の6/4(重量比)混合溶媒に60℃で共重合体濃度12重量%になるように溶解し、気孔率90%、比表面積450m²/g、平均粒子径1.2μmの多孔性シリカ(鈴木油脂工業株式会社製:商品名ゴットボール)をポリマー重量の0.3倍分散させた製膜用ドーブを調整した。得られたドーブを上記不織布状シートに含浸塗布後、得られた膜を溶媒濃度40重量%の水溶液に浸漬して凝固させ、次いで水洗、乾燥を行ってセパレータを得た。得られたセパレータの特性を表1に示す。

【0055】[比較例2] 共重合体濃度を13重量%で多孔性シリカを含まない製膜用ドーブを用いたこと以外は実施例2と同様にセパレータを製膜した。得られたセパレータの特性を表1に示す。

【0056】[比較例3] 実施例1のPVdF共重合体を用い、DMAcとPPG-400の6/4(重量比)

混合溶媒に60℃で該共重合体濃度12重量%になるように溶解し、気孔率90%、比表面積450m²/g、平均粒子径1.2μmの多孔性シリカ（鈴木油脂工業株式会社製：商品名ゴットボール）をポリマーの重量の0.5倍分散させて製膜用ドーブを作製した。得られたドーブを、離型処理を施したPETフィルム上に塗布後、次いでそれを溶媒濃度40重量%水溶液に浸漬し膜の凝固を行った。次いで水洗・乾燥を行い、セパレータを得た。得られたセパレータの特性を表1に示す。

【0057】〔比較例4〕ガラスを粉砕分別し、平均粒子径2μmのガラス粒子（非多孔性シリカ）を得た。実*

	膜厚 μm	目付量 g/m ²	マクミラン数	耐力点強度 ×10 ³ N/m	曲げ絶縁破壊 試験 %	不織布状 シート(A)	多孔性無機 フィラー (B)
実施例1	25	16.8	4.0	3.9	1/30	○	○
実施例2	33	21.7	4.1	2.7	4/30	○	○
比較例1	25	17.0	4.0	2.7	14/30	○	—
比較例2	27	19.2	4.4	3.6	10/30	○	—
比較例3	30	8.3	2.0	0.1	3/30	—	○
比較例4	30	19.8	15.3	0.1	2/30	—	○

【0059】表1より、不織布、多孔性無機フィラー両者を複合した電解液に膨潤しこれを保持する有機高分子からなる多孔膜は、電気特性を低下させることなく、機械物性及び耐短絡特性を向上させていることが分かる。表中、○印は本発明のシート／フィラーであることを、—印はないことを示している。

【0060】〔実施例3〕「正極」コバルト酸リチウム（LiCoO₂、日本化学工業株式会社製）粉末89.5重量部とアセチレンブラック4.5重量部及びPVdFの乾燥重量が6重量部となるように、6重量%のPVdFのN-メチルピロリドン（NMP）溶液を用い、正極剤ペーストを作製した。得られたペーストを厚さ20μmのアルミ箔上に塗布乾燥後プレスして厚さ97μmの正極を得た。

【0061】「負極」負極活物質としてメソフェーズカーボンマイクロビーズ（MCMB、大阪瓦斯化学株式会社製）粉末87重量部とアセチレンブラック3重量部及びPVdFの乾燥重量が10重量部となるように、6重量%のPVdFのNMP溶液を用い、負極剤ペーストを作製した。得られたペーストを厚さ18μmの銅箔上に塗布乾燥後プレスして、厚さ90μmの負極を作製した。

【0062】「アルミラミネートフィルム外装非水系二次電池」上記の正極と実施例1で作製したセパレータと上記の負極を順次重ね合わせ、正極／セパレータ／負極

*実施例1のPVdF共重合体を用い、DMAcとPPG-400の6/4（重量比）混合溶媒に60℃で該共重合体濃度12重量%になるように溶解し、該ガラス粒子をポリマーの重量の5倍分散させて製膜用ドーブを作製した。得られたドーブを、離型処理を施したPETフィルム上に塗布後、次いでそれを溶媒濃度40重量%水溶液に浸漬し膜の凝固を行った。次いで水洗・乾燥を行い、セパレータを得た。得られたセパレータの特性を表1に示す。

【0058】

【表1】

からなる電池エレメントを成型した。この電池エレメントをアルミラミネートフィルムパックに入れ、減圧下で電解液を注入しアルミラミネートフィルムパックを封止した。ここで電解液には1M LiPF₆ EC/MEC（1/1重量比）を用いた。

【0063】作製した電池の容量を、充電電流0.2C、4.2Vの定電流・定電圧充電、放電電流0.2C、2.75Vカットオフの定電流放電により確認したところ、640mAhであった。また、初回充放電効率率は89%であった。さらに、同様の充放電条件でサイクルを重ねたところ、100サイクル経過後も初回充放電の85%の容量が得られた。また、放電電流2Cで放電したところ、0.2Cにおける放電容量の95%の放電容量が得られた。

【0064】この実施例3より本発明のセパレータは非水系二次電池に良好に用いることが可能と判断される。

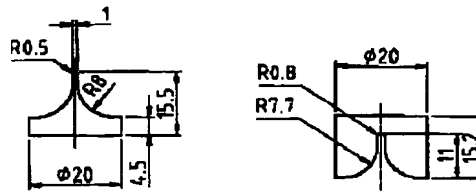
【0065】

【発明の効果】以上説明したように、本発明により、伝導度の低下を招くことなくゲル電解質膜を補強し、電池製造に十分な機械物性を満足させ、電池を製造した際に短絡を併発することのないセパレータを提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本実施例において曲げ絶縁破壊電圧測定に用いた治具を示す。図中における数字の単位はmmである。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 本元 博行
 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式
 会社岩国研究センター内
 (72)発明者 佐野 弘樹
 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式
 会社岩国研究センター内

F ターム(参考) 5H011 BB04 CC02 CC06 CC10 DD13
 5H021 CC00 CC02 EE04 EE07 EE08
 EE10 EE21 HH02 HH03 HH06
 5H029 AJ11 AJ14 AK03 AL06 AL07
 AL08 AM03 AM04 AM05 AM07
 DJ04 EJ01 EJ03 EJ12 HJ00
 HJ04